



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 MARS 2004

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CS 540 @W/ 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>1 AVRIL 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303999</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>1 AVR. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  ATOFINA DRDC / DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX  A l'attention de Monsieur Pierre POISSON	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) PP/vm - AM 1946			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
Alcoxyamines issues de nitroxydes $\beta$ -phosphorées, leur utilisation pour la préparation de mono- ou polyalcoxyamines, polymérisées ou non.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		[3 1 9 6 3 2 7 9 0]	
Code APE-NAF		[ ]	
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	[9 2 8 0 0] PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

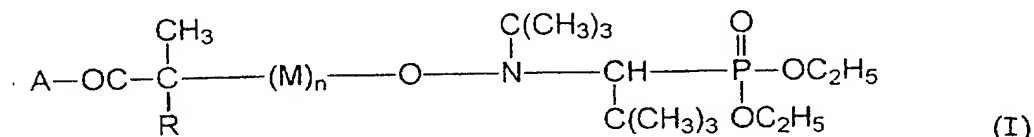
REMISE DES PIÈCES DATE <b>1 AVRIL 2003</b> HEURE <b>15</b> INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT <b>0303999</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	OB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE</b> (s'il y a lieu)			
Nom		POISSON	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 10633	
Adresse	Rue	4-8, cours Michelet - La Défense 10	
	Code postal et ville	92 019 11 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 68	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.poisson@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON Ingénieur-Brevets		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

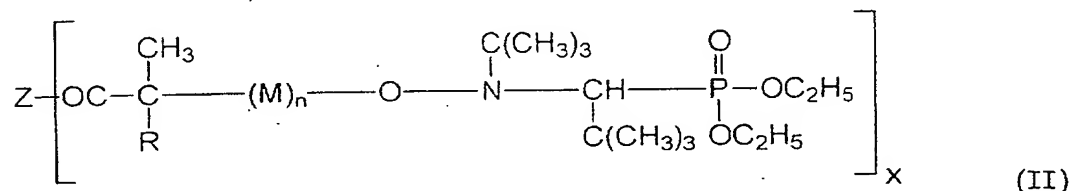
**ALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES  $\beta$ -PHOSPHOREES,  
LEUR UTILISATION POUR LA PREPARATION DE  
MONO- OU POLYALCOXYAMINES, POLYMERISEES OU NON.**

-----

- 5 L'invention a pour objet l'utilisation d'alcoxyamines issues de nitroxydes  $\beta$ -phosphorées de formule (I) :



- 10 dans laquelle A représente un radical hydroxy, un radical  $\text{R}^1\text{O}-$  dans lequel  $\text{R}^1$  représente un reste alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 6 ; un radical  $\text{MeO}-$  dans lequel Me représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un radical  $\text{H}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{HN}^+$  ; un atome de chlore ; R représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle ; M est un enchaînement de monomères  
15 vinyliques polymérisables par voie radicalaire ; n est un nombre entier pouvant être égal à 0 ; pour la préparation de mono- ou polyalcoxyamines, polymérisées ou non, de formule (II) :



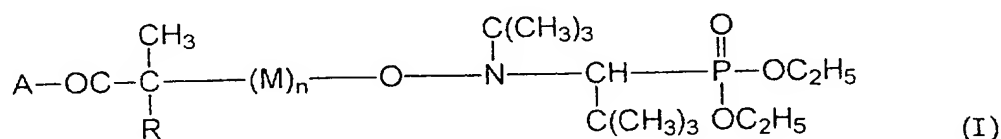
- 20 dans laquelle Z représentant une structure mono- ou polyfonctionnelle sera plus amplement définie plus loin ; x est un nombre entier au moins égal à un.

- Dans la demande de brevet européen EP 903787, il est connu des  
25 alcoxyamines issues de nitroxydes  $\beta$ -phosphorés utilisées comme amorceurs de polymérisations radicalaires procurant un bon contrôle de la polymérisation (contrôle des masses, polydispersités faibles) dans le cas de nombreux monomères vinyliques : styrène et styrènes substitués, diènes, monomères acryliques ou méthacryliques, acrylonitrile.

- La demanderesse a trouvé que les fonctions réactives de type ester  
30 présentes sur ces sur ces alcoxyamines, ainsi que les fonctions dérivées tels que fonction acide, sel d'acide ou chlorure d'acide, permettaient de réaliser facilement des transformations chimiques soit sur l'alcoxyamine initiale, soit sur le polymère issu de cette alcoxyamine. La transformation de l'alcoxyamine initiale donne accès à une nouvelle alcoxyamine et permet l'adaptation de l'amorceur à l'application visée. En

particulier, cette transformation peut permettre de synthétiser des polyalcoxyamines à partir de monoalcoxyamine. La transformation du polymère issu de l'alcoxyamine permet d'introduire de nouveaux groupements fonctionnels ou permet des réactions de couplage avec un autre polymère. En particulier, cette transformation peut permettre d'accéder à des copolymères blocs impliquant des blocs qui ne sont pas accessibles par polymérisation radicalaire.

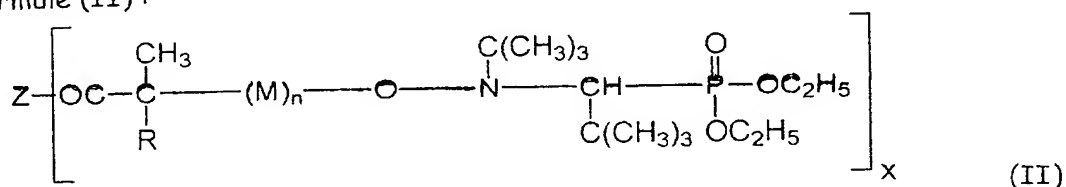
L'invention a donc pour objet l'utilisation des alcoxyamines de formule (I) :



10

dans laquelle A représente un radical hydroxy, un radical  $\text{R}^1\text{O}-$  dans lequel  $\text{R}^1$  représente un reste alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 6 ; un radical  $\text{MeO}-$  dans lequel Me représente un métal alcalin tel que Li, Na, K ; un radical  $\text{H}_4\text{N}^{+-}$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^{+-}$ ,  $\text{Bu}_3\text{HN}^{+-}$  ; un atome de chlore ; R représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle ; M est un enchaînement de monomères vinyliques polymérisables par voie radicalaire ; n est un nombre entier pouvant être égal à 0 ; pour la préparation de mono- ou polyalcoxyamines, polymérisées ou non, de formule (II) :

15



20

dans laquelle R est n ont la même signification que dans la formule (I) ; x est un nombre entier au moins égal à 1 ; Z représente une structure mono- ou polyfonctionnelle choisie parmi les structures ci-après données à titre non limitatif :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$ , p et q étant des nombres entiers au moins égal à un, ou plus généralement provenant de composés de type alcools, polyols, amines, polyamines, époxydes, polyépoxydes, esters, polyesters, amides, polyamides, imines, polyimines, polycarbonates, polyuréthanes, silicones.

25

A titre non limitatif de monomères vinyliques M utilisables selon la présente invention, on citera le styrène, les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques comme l'acide acrylique ou les acrylates d'alkyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou les méthacrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, l'acrylamine et ses dérivés, la vinylpyrrolidinone ou encore un mélange d'au moins deux monomères précités.

30

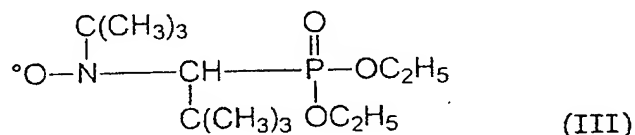
Les acoxyamines de formule (I) dans laquelle A représente un radical R<sup>1</sup>O- sont connues.

L'invention a donc également pour objet les alcoxyamines de formule (I), à l'exclusion des alcoxyamines de formule (I) dans laquelle A représente un radical R<sup>1</sup>O-.

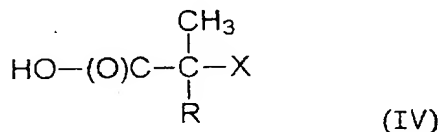
Les composés (I) dans lesquels A est OR<sup>1</sup> peuvent être obtenus selon une méthode décrite dans la demande brevet européen EP 903787.

Les composés dans lesquels A est OH et n=0 peuvent être préparés selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde. On peut utiliser la méthode mettant en jeu la réaction dite ATRA (Atom Transfer Radical Addition), comme décrite dans la demande de brevet française 2791979 intégrée dans la présente par référence.

Cette méthode consiste à faire réagir un nitroxyde de formule (III) :



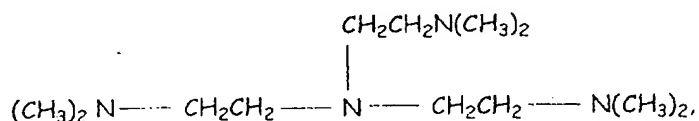
avec un dérivé halogéné de formule (IV) :



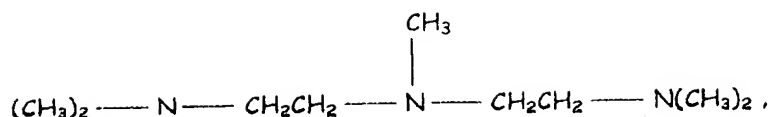
dans laquelle X représente un atome de chlore ou un atome de brome, R ayant la même signification que dans la formule (I) en milieu solvant organique non miscible à l'eau en présence d'un système organométallique de formule Métal.Y(L)<sub>r</sub>, dans laquelle le Métal est le cuivre, Y représente un atome de chlore ou un atome de brome,

L représente un ligand du métal, et est choisi parmi des polyamines telles que :

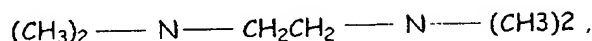
- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :



- la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :

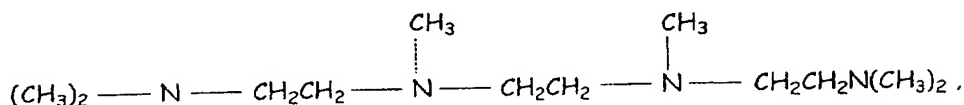


- la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :



5

- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) :



10 les polyamines cycliques telles que :

- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
- le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
- le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane,

15 en mélangeant sous agitation dans le solvant organique un sel métallique Métal-Y, le ligand L, le dérivé halogéné (IV) et le nitroxyde (III) selon un rapport molaire (IV) / (III) allant de 1 à 1,4 et en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 0°C et 40°C jusqu'à disparition complète du nitroxyde (III), puis en récupérant la phase organique qui est lavée avec de l'eau, puis en isolant l'alcoxyamine (I) par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

20 Comme solvant organique, on utilisera de préférence un hydrocarbure aromatique ou un dérivé chloré tel que le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Le sel métallique utilisé de préférence est CuBr.

On peut également introduire dans le milieu réactionnel CuBr (dans lequel le cuivre est au degré d'oxydation 1) et du cuivre.

25 Les sels alcalins des alcoxymines (I) ( $\text{A} = \text{MeO}^-$ ) peuvent être obtenus aisément en dissolvant, à froid, l'alcoxyamine (I) sous forme acide dans un minimum de méthanol puis on ajoute 1,05 équivalent d'hydroxyde alcalin dans un minimum d'eau. Le mélange eau / méthanol est évaporé sous pression réduite et l'eau restant est éliminée azéotropiquement au moyen du cyclohexane ou du benzène.

30 Les composés (I) dans lesquels A est égal à Cl peuvent être obtenus par mise en réaction du composé (I) dans lequel A est égal à OH avec du chlorure de thionyle.

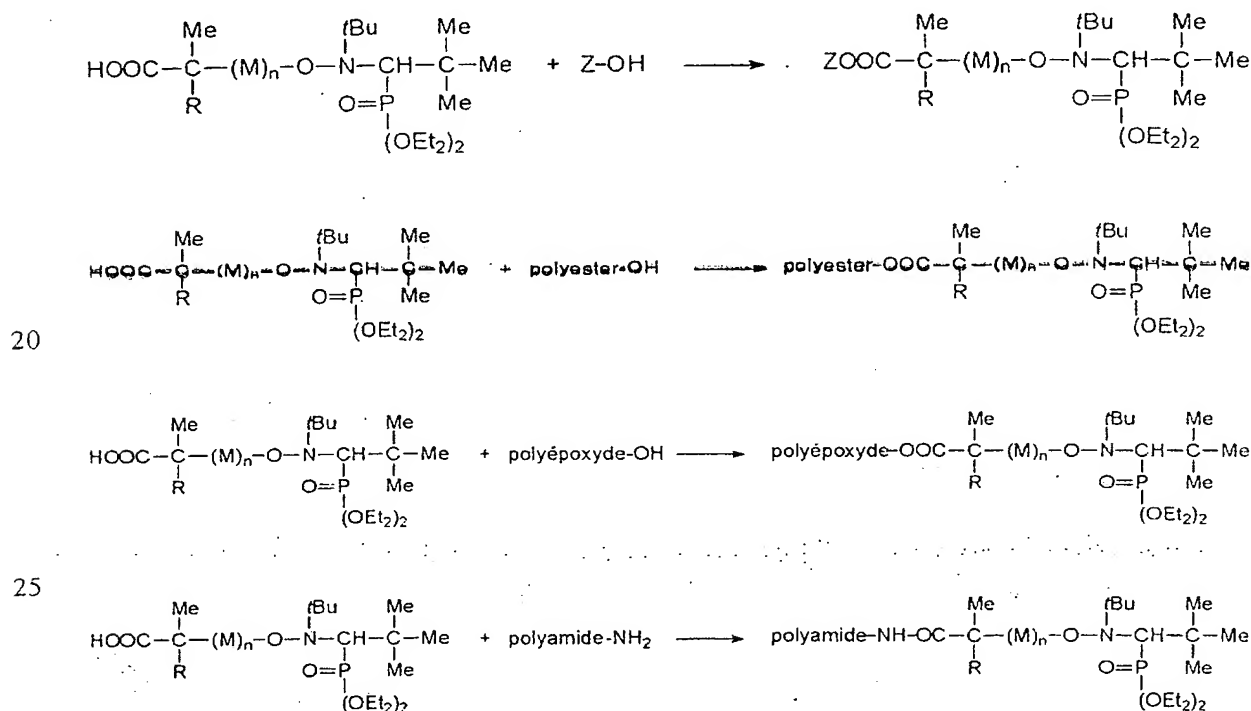
Les composés (I) dans lesquels  $n=0$  et  $\text{R}=\text{H}$  peuvent être introduits comme amorceurs-contrôleurs de polymérisation pour accéder au composés (I) ou n est différent de 0.

Les composés de formule (II) peuvent être obtenus de préférence par des réactions d'estérification, de transestérification, d'amidification, de transamidification et d'ouverture d'époxydes. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si, pour les réactions d'estérification ou d'amidification, on utilisait  
5 intermédiairement un chlorure d'acide.

Les procédés d'estérification peuvent en particulier être utilisés avantageusement pour préparer des polyalcoxyamines à partir des monoalcoxyamines.

Les procédés d'estérification et d'amidification peuvent également être utilisés avantageusement pour condenser des polymères qui ne sont pas obtenus par polymérisation radicalaire comme les polyester, les polyamides ou les polyépoxydes. Ces réactions permettent ainsi d'accéder à de multiples structures de copolymères à  
10 blocs comme polystyrène-polyester, polystyrène-polyamide, polystyrène-polyépoxyde, polyacrylate-polyester, polyacrylate-polyamide, polyacrylate-polyépoxyde.

A titre d'illustration, de telles réactions peuvent être schématisées comme  
15 ci-après :



En général, pour rendre un polymère réactif, l'homme de l'art utilise généralement soit une technique de greffage radicalaire soit une technique faisant  
30 intervenir un amorceur fonctionnel par exemple de type azoïque. Ces techniques ne sont pas complètement satisfaisantes. La première méthode conduit à une distribution aléatoire des fonctions réactives sur les chaînes. La seconde est limitée par l'efficacité d'amorçage de l'amorceur utilisé (qui n'est pas égale à 1) et par le fait



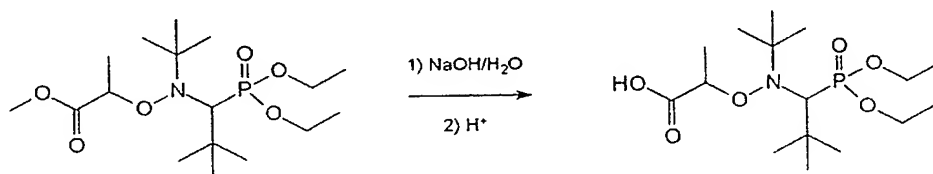
que les chaînes initiées peuvent se terminer par couplage ou transfert (ce qui engendre des chaînes portant 0, 1 ou 2 fonctionnalités).

L'invention présente donc en particulier l'avantage de produire et d'utiliser des polymères dont la fonctionnalité de bouts de chaînes est parfaitement contrôlée.

5 Les exemples qui suivent illustrent l'invention :

### Exemple 1 :

Préparation de l'acide 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique, désigné ci-après par AA-SG1 par hydrolyse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1méthoxycarbonyléthylhydroxylamine, ci-après MONAMS selon la réaction :



La MONAMS est préparée selon la demande de brevet européen EP 903787.

Dans un ballon de 100 ml, on met 3 g de MONAMS (7,9 mmol) dissous dans 45 ml de méthanol. On ajoute 0,4 g de soude (10 mmol) dissous dans 30 ml d'eau. On laisse réagir 24 h à 50°C. Le mélange réactionnel est extrait à l'éther. La phase aqueuse résultante est acidifiée à pH=2 avec HCl 5N, puis extraite au dichlorométhane. La phase organique est évaporée sous vide pour donner 2,6 g de la forme acide de l'alcoxyamine notée AA-SG1 sous forme d'une poudre blanche (rendement = 90%).

Caractérisation de l'acide 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthyl-propyl) aminoxy] propionique :

Tf = 145°C

RMN <sup>31</sup>P (121.59 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  27.65 (s, Dia I, 65%). 24.60 (s, Dia II, 35%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : Dia I.  $\delta$  4.68 (q, J = 6 Hz, 1H), 3.90-4.35 (m, 4H), 3.38 (d, J = 27 Hz, 1H), 1.61 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.34 (m, 6H), 1.20 (s, 9H), 1.19 (s, 9H).  
Dia II.  $\delta$  4.54 (q, J = 9 Hz, 1H), 3.90-4.35 (m, 4H), 3.38 (d, J = 27 Hz, 1H), 1.49 (d, J = 9 Hz, 3H), 1.31 (t, J = 9 Hz, 6H), 1.17 (s, 9H), 1.12 (s, 9H).

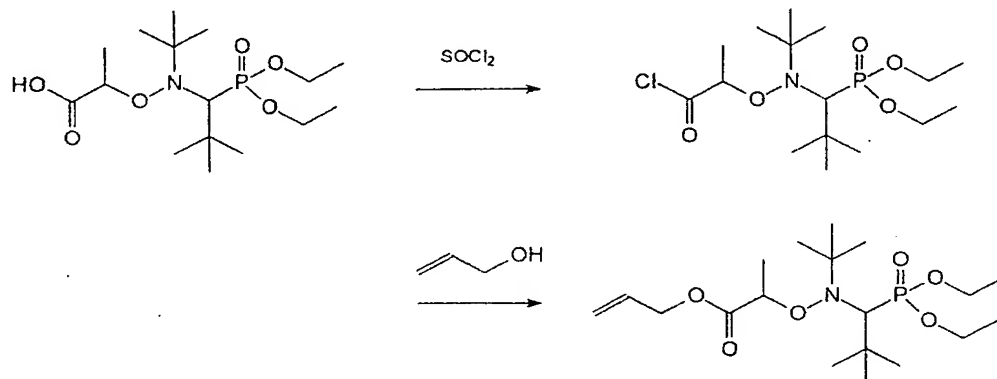
RMN <sup>13</sup>C (75.54 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : Dia I.  $\delta$  174,17 (s,  $\text{COOH}$ ), 81.46 (s,  $\text{CH-O}$ ), 68.12 (d, J = 139 Hz,  $\text{CH-P}$ ), 62.53 (s, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62.65 (d, J = 5.28 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 59.86 (d, J = 7.55 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 35.54 (d, J = 4.53 Hz,  $\text{CH-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.24 (d, J = 6.8 Hz,  $\text{CH-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.80 (s, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.35 (s,  $\text{CH-CH}_3$ ), 16.31 (d, J = 5.29 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.04 (d, J = 6.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Dia II.  $\delta$  174,78 (s,  $\text{COOH}$ ), 81.31 (s,  $\text{CH-O}$ ), 69.47 (d, J = 141.26 Hz,

$\underline{\text{CH}}\text{-P}$ ), 62.53 (s,  $\text{N}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 62.22 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 59.86 (d,  $J = 7.55$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 35.59 (d,  $J = 2.26$  Hz,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.85 (d,  $J = 6.04$  Hz,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.72 (s,  $\text{N}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.43 (s,  $\text{CH}-\underline{\text{CH}}_3$ ), 16.35 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ), 16.13 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ).

5

### Exemple 2 :

#### Estérification de l'AA-SG1



10

Dans un ballon de 100 ml sous atmosphère d'azote, on met 2 g d'AA-SG1 (5,4 mmol) dissous dans 25 ml de dichlorométhane préalablement séché sur tamis moléculaire. On ajoute 1,9 g de chlorure de thionyle (16,2 mmol) et on laisse réagir 45 minutes à température ambiante. Le mélange réactionnel est évaporé sous vide pour donner le chlorure d'acide de l'alcoxyamine sous forme d'une huile qui est utilisée dans la suite sans purification supplémentaire.

Le chlorure d'acide obtenu précédemment est redissous dans 30 ml d'éther éthylique (préalablement séché par distillation sur sodium-benzophénone). A température ambiante, on ajoute un mélange contenant 0,62 g d'alcool allylique (10,8 mmol), 0,55 g de triéthylamine (5,4 mmol), 0,13 g de 4-diméthylaminopyridine (1,1 mmol) et 10 ml d'éther. On laisse réagir 2 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré, lavé avec une solution aqueuse d'HCl 0,1 M, puis lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium à 5%. La phase organique est évaporée pour donner 1,53 g de l'amide allylique de l'alcoxyamine AA-SG1 (rendement = 60%).

25

Caractérisation du 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate d'allyle :

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  23.23 (s, Dia I, 80%). 22.61 (s, Dia II, 20%).

30

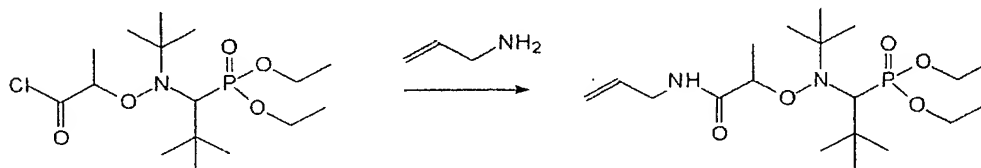
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  5.96-5.87 (m, 2H, dia I+II), 5.37-5.23 (m, 4H, dia I+II), 4.64-4.58 (m, 6H, dia I+II), 4.25-3.93 (m, 8H, dia I+II), 3.37 (d,  $J = 27$  Hz, 1H, dia II), 3.27 (d,  $J = 24$  Hz, dia I), 1.53 (d,  $J = 9$  Hz, 3H, dia I), 1.50 (d,  $J = 6$  Hz,

3H, dia II), 1.36-1.27 (m, 12H, dia I+II), 1.17 (s, 9H, dia II), 1.16 (s, 9H, dia I), 1.14 (s, 9H, dia II), 1.11 (s, 9H, dia I).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : Dia I.  $\delta$  173.43 (s,  $\text{C=O}$ ), 131.69 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 118.50 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 82.49 (s,  $\text{CH-ON}$ ), 69.51 (d,  $J = 139.75$  Hz,  $\text{CH-P}$ ), 64.90 (s,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}$ ), 61.71 (d,  $J = 6.04$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 61.52 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 58.67 (d,  $J = 7.55$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 35.45 (d,  $J = 5.28$  Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 29.46 (d,  $J = 5.28$  Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 27.81 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 19.19 (s,  $\text{CH-CH}_3$ ), 16.40 (d,  $J = 5.29$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.10 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Dia II.  $\delta$  172.03 (s,  $\text{C=O}$ ), 132.06 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 117.97 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 82.49 (s,  $\text{CH-ON}$ ), 69.17 (d,  $J = 139.75$  Hz,  $\text{CH-P}$ ), 64.83 (s,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}$ ), 61.81 (d,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 61.27 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 58.82 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 35.10 (d,  $J = 5.28$  Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 30.17 (d,  $J = 6.04$  Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 27.87 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 17.73 (s,  $\text{CH-CH}_3$ ), 15.80 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.77 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

### 15 Exemple 3 :

#### Amidification de l'AA-SG1



20 Le chlorure d'acide de l'alcoxyamine AA-SG1 est synthétisé de la même façon que dans l'exemple 2.

2,1 de chlorure d'acide (5,4 mmol) sont dissous dans 30 ml d'éther éthylique. A température ambiante, on ajoute un mélange contenant 0,62 g d'allylamine (10,8 mmol), 0,55 g de triéthylamine (5,4 mmol), 0,13 g de 4-diméthylaminopyridine (1,1 mmol) et 10 ml d'éther. On laisse réagir 2 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré, lavé avec une solution aqueuse d'HCl 0,1 M, puis lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium à 5%. La phase organique est évaporée pour donner 1,53 g de l'amide allylique de l'alcoxyamine AA-SG1 (rendement=70%)

30 Caractérisation du 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl] aminoxy] propionamide de N-allyle :

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  27.42 (s, Dia I, 35%). 27.05 (s, Dia II, 65%).

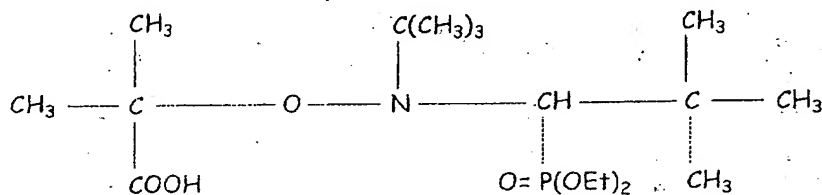
35 RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : Dia I  $\delta$  8.61 (b, NH, 1H), 5.96-5.83 (m, 1H), 5.19 (dq,  $J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 18\text{Hz}$ , 1H), 5.08 (dq,  $J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 9\text{Hz}$ , 1H), 4.48 (q,  $J = 6\text{Hz}$ , 1H), 4.29-3.97 (m, 5H), 3.67 (m, 1H), 3.35 (d,  $J = 27$  Hz), 1.51 (d,  $J = 6$  Hz, 3H), 1.35-1.28 (m, 6H), 1.21 (s, 9H), 1.08 (s, 9H). Dia II. 7.74 (b, NH, 1H), 5.96-5.83 (m, 1H), 5.21(d,  $J = 18$  Hz, 1H), 205.11(d,  $J = 9$  Hz, 1H), 4.51 (q,  $J = 9\text{Hz}$ , 1H), 4.20-3.95 (m,

5H), 3.88 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.28 (d, J = 24 Hz), 1.63 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.36-1.28 (m, 6H), 1.25 (s, 9H), 1.24 (s, 9H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : Dia I.  $\square$  173.55 (s,  $\text{C=O}$ ), 134.40 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 115.18 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 81.76 (s,  $\text{CH-ON}$ ), 68.56 (d, J = 137.48 Hz,  $\text{CH-P}$ ), 62.17 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 61.56 (d, J = 6.04 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 59.64 (d, J = 7.55 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 41.06 (s,  $\text{N-CH}_2$ ), 35.36 (d, J = 5.28 Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 29.69 (d, J = 6.04 Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 28.15 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 19.21 (s,  $\text{CH-CH}_3$ ), 16.25 (d, J = 6.04 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.91 (d, J = 6.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Dia II.  $\square$  173.42 (s,  $\text{C=O}$ ), 134.27 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 116.30 (s,  $\text{CH=CH}_2$ ), 83.05 (s,  $\text{CH-ON}$ ), 69.25 (d, J = 137.48 Hz,  $\text{CH-P}$ ), 62.85 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 61.55 (d, J = 6.04 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 60.04 (d, J = 7.55 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 41.46 (s,  $\text{N-CH}_2$ ), 35.33 (d, J = 5.28 Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 30.06 (d, J = 5.28 Hz,  $\text{CH-C(CH}_3)_3$ ), 28.38 (s,  $\text{N-C(CH}_3)_3$ ), 19.55 (s,  $\text{CH-CH}_3$ ), 16.55 (d, J = 6.80 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.30 (d, J = 6.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

#### 15 Exemple 4 :

Préparation de l'alcoxyamine acide 2-méthyl-2[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxyl]propionique) nommé acide méthyl-propionique-SG1.



20

#### ➤ mode opératoire :

Dans un réacteur en verre de 2 l purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N"-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDETA-(500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante (20°C), on introduit un mélange (une solution) contenant 500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

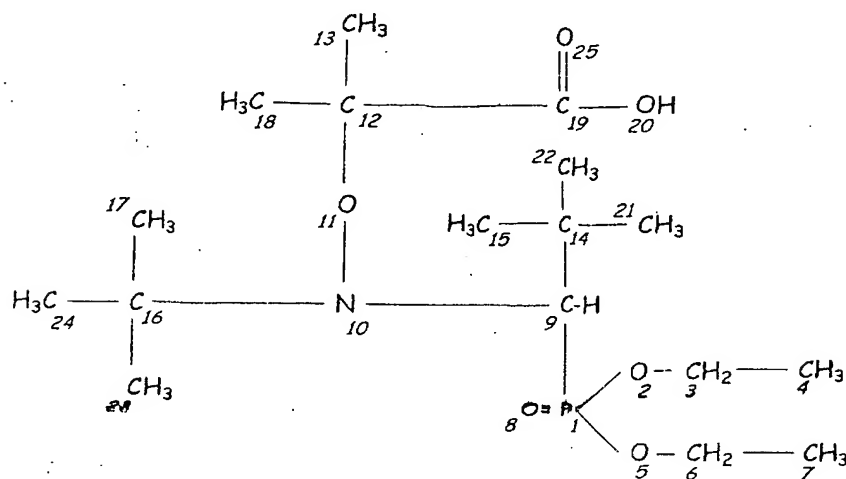
On laisse réagir 90 minutes à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 l d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthyl-phosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-carboxyméthyléthylhydroxylamine (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse :  $381,44 / \text{g.mol}^{-1}$  (pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ )
- analyse élémentaire (formule brute :  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ ) :  
 % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67  
 % trouvé : C=53,57, H=9,28, N=3,77
- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 :  $124^\circ\text{C} / 125^\circ\text{C}$

5

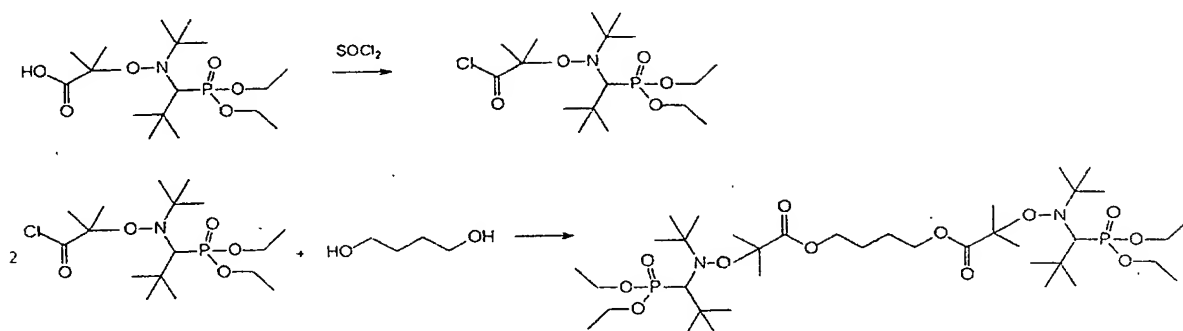


- RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  27,7
- 10. • RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  
 $\delta$  1,15 (singulet, 9H sur carbones 15, 21 et 22),  
 $\delta$  1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),  
 $\delta$  1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),  
 $\delta$  1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),  
 $\delta$  1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),  
 $\delta$  3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),  
 $\delta$  3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone 3 et 6)  
 $\delta$  11,8 (singulet  $-\text{OH}$ ).
- 15 • RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

N° atome de carbone	$\delta$
3 et 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

### Exemple 5 :

- 5 Synthèse d'une dialcoxyamine à partir de l'alcoxyamine acide méthyl-propionique SG1.



- 10 L'alcoxyamine acide méthyl-propionique-SG1 est préparée selon l'exemple 4.  
 Dans un réacteur de 250 ml purgé à l'azote, on introduit 10 g d'alcoxyamine acide méthyl-propionique-SG1 (26 mmol) et 50 ml de dichlorométhane (séché sur hydrure de calcium). A température ambiante, on ajoute par une ampoule de coulée 6,2 g de  $\text{SOCl}_2$  (52 mmol). On laisse réagir 2 h à température ambiante sous agitation  
 15 et sous léger courant d'azote. On évapore sous vide pour éliminer l'excès de  $\text{SOCl}_2$  et le solvant. On obtient le chlorure d'acide de l'alcoxyamine qui est utilisé dans la suite sans purification supplémentaire.

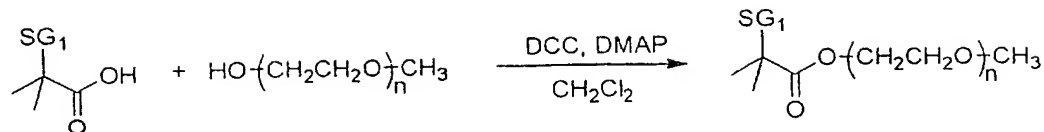
- L'huile résultante est redissoute dans 50 ml de dichlorométhane sec. Sous atmosphère d'azote, on introduit dans l'ampoule de coulée un mélange contenant 1,2 g  
 20 de 1,4-butanediol (13 mmol), 2,6 g de triéthylamine (26 mmol) et 0,3 g de 4-diméthylaminopyridine (2,6 mmol) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Le mélange précédent est coulé goutte à goutte dans le réacteur, puis on laisse réagir 3 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré, puis lavé avec une solution de  $\text{KHCO}_3$ , puis lavé à l'eau. La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de  
 25 magnésium et évaporée à sec sous vide à température ambiante. On obtient un solide qui est lavé au pentane froid pour donner 5,2 g de dialcoxyamine (rendement=50%).

La caractérisation de la dialcoxyamine a été réalisée par RMN du proton, du carbone 13 et du phosphore.

- 30 RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 26$  ppm

### Exemple 6:

Couplage entre l'alcoxyamine acide méthyl-propionique-SG1 et un bloc POE-Ome ( $\text{Mn} = 750 \text{ g.mol}^{-1}$ ) :

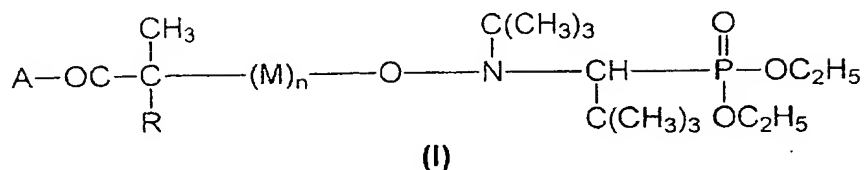


Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place  
 l'alcoxyamine méthyl-propionique-SG1 (1 équivalent), le poly(oxyde d'éthylène)- $\alpha$ -  
 5 méthoxylé (1 équivalent) et la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (1 équivalent) dans du  
 dichlorométhane anhydre. La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 10 à  
 15 minutes. La dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2.6 équivalents), dissout dans le  
 minimum de dichlorométhane, est ajoutée au mélange à l'aide d'une seringue. Le  
 mélange est laissé sous agitation 3 h à 0°C. Le POE-OMe résiduel est éliminé par  
 10 précipitation sélective dans l'éthanol. Le filtrat est évaporé sous vide. Le taux de  
 couplage déterminé par RMN proton est de 37%.

## REVENDECATIONS

=====

- 5 **1.** Alcoxyamines de formule (I) :



10

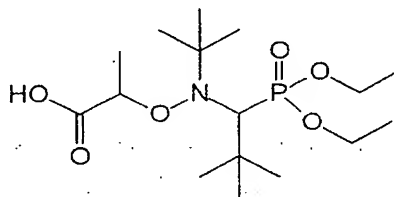
dans laquelle A représente un radical hydroxy ; un radical MeO- dans lequel Me représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un radical  $\text{H}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{HN}^+$  ; un atome de chlore ; R représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle ; M est un enchaînement de monomères vinyliques polymérisables par voie radicalaire ; n est un nombre entier pouvant être égal à 0.

15

- 2.** Alcoxyamines de formule (I) dans lesquelles M est le styrène, les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques comme l'acide acrylique ou les acrylates d'alkyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou les méthacrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide et ses dérivés, la vinylpyrrolidinone ou encore un mélange d'au moins deux monomères précités

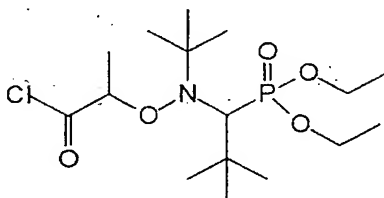
20

- 3.** L'acide 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique :



25

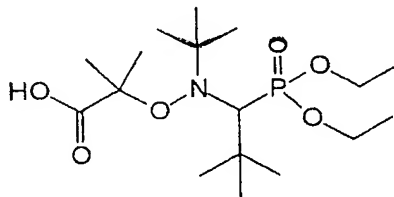
- 4.** Le chlorure de l'acide 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique :



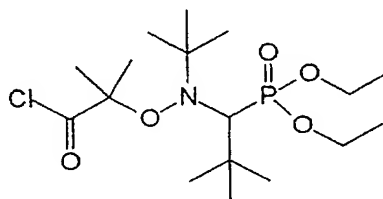
30



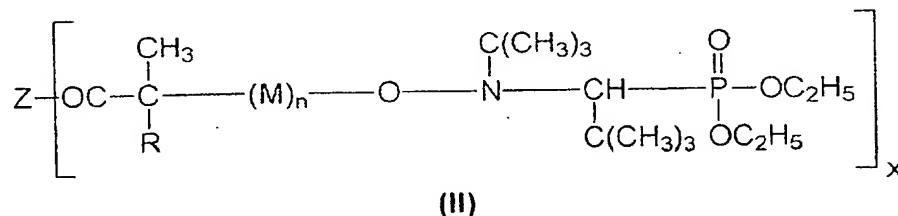
5. L'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique :



6. Le chlorure de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique :



7. Utilisation, pour la préparation de mono- ou polyalcoxyamines polymérisées ou non de formule (II) :



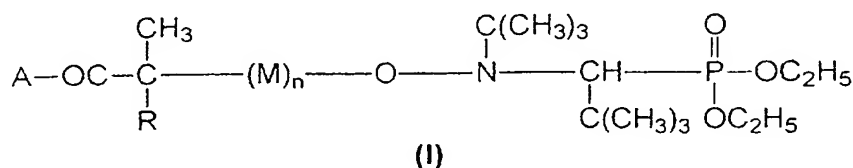
15

dans laquelle R est n ont la même signification que dans la formule (I) ; x est un nombre entier au moins égal à 1 ; Z représente une structure mono- ou polyfonctionnelle choisie parmi les structures ci-après données à titre non limitatif :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-$ , p et q étant des nombres entiers au moins égal à un, ou provenant de composés de type alcools, polyols, amines, polyamines, époxydes, polyépoxydes, esters, polyesters, amides, polyamides, imines, polyimines, polycarbonates, polyuréthanes, silicones ;

20

25

des alcoxyamines de formule (I) :

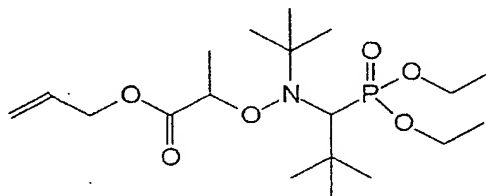


dans laquelle A représente un radical hydroxy, un radical  $R^1O\cdot$  dans lequel  $R^1$  représente un reste alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 6 ; un radical  $MeO\cdot$  dans lequel Me représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un radical  $H_4N^{\cdot-}$ ,  $Bu_4N^{\cdot-}$ ,  $Bu_3HN^{\cdot-}$  ; un atome de chlore ;  
 5 R représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle ; M est un enchaînement de monomères vinyliques polymérisables par voie radicalaire ; n est un nombre entier pouvant être égal à 0.

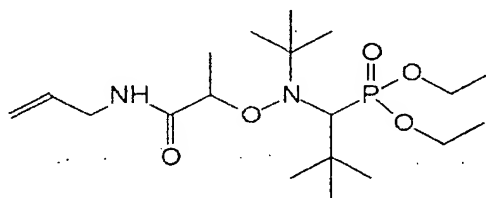
8. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que M est le styrène, les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques comme l'acide acrylique ou les acrylates d'alkyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou les méthacrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide et ses dérivés, la vinylpyrrolidinone ou encore un mélange d'au moins deux monomères précités.

15

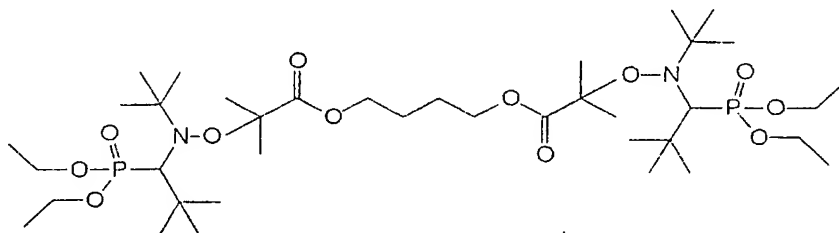
9. Utilisation selon la revendication 7 ou 8 pour obtenir le 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionate d'allyle :



20 10. Utilisation selon la revendication 7 ou 8 pour obtenir le 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionamide de N-allyle :



25 11. Utilisation selon la revendication 7 ou 8 pour obtenir une dialcoxyamine de formule :



- 12.** Utilisation selon la revendication 7 ou 8 pour obtenir un composé de formule (II) dans laquelle  $x=1$ ,  $n=0$ ,  $R=CH_3$  et  $Z=CH_3(OCH_2CH_2)_pO-$ .